BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DES AMARINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

ERNST WISSMANN

AUS LANGENSALZA.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0117

BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DES AMARINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

ERNST WISSMANN

AUS LANGENSALZA.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1886.

SEINER LIEBEN MUTTER

IN VEREHRUNG UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Die durch Laurent entdeckte Base Amarin, welche, isomer mit dem Hydrobenzamid, aus demselben durch Umlagerung bei einer Temperatur von 120° C. entsteht, war schon seit längerer Zeit Gegenstand zahlreicher, sehr interessanter Untersuchungen.

Das Hauptaugenmerk wurde bei diesen Untersuchungen auf die Additionsprodukte gelegt, um die Functionen der im Amarin vorhandenen zwei Stickstoffatome kennen zu lernen.

Es wurde durch Einwirkung von Halogenalkylen in Uebereinstimmung mit den früheren Untersuchungen von Borodine von Claus und Elbs[1]) gefunden, dass mit der Addition stets eine Substitution eintritt, so dass man nur zu dialkylirten Amarinen gelangt. Monosubstitutionsprodukte wurden erst in jüngster Zeit von Claus and Kohlstock[2]) sowie von Claus und Scherbel[3]) vermittelst des Amarinsilbers dargestellt.

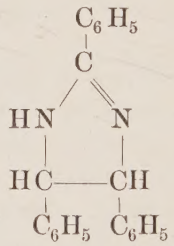
Das Amarinsilber wird nach Kohlstock am bequemsten erhalten durch Ausfällen einer alkoholischen Amarinlösung

---

[1]) Berl. Berichte 1880, p. 1418.
[2]) Berl. Berichte 1885, p. 1849.
[3]) Berl. Berichte 1885, p. 3077.

mit einer Lösung von Silberoxyd in Ammoniak: Bei Anwendung von einer ammoniakalischen Silbernitratlösung ist die Ausbeute an Amarinsilber sehr gering und es entsteht zugleich ein Diamarinsilbernitrat. Bei der Untersuchung der letzteren Verbindung machte Kohlstock die Beobachtung, dass sich unter der Einwirkung von Natriumamalgam auf dasselbe in der Siedehitze Ammoniak entwickelt. Diese eigenthümliche Thatsache veranlasste ihn, auch Amarin mit Natriumamalgam zu behandeln: Allein bei diesem Versuch entwickelte sich kein Ammoniak, dagegen erhielt er einen krystallinischen Körper, der bei 92° C. schmilzt, und welchen er, ohne ihn weiter zu untersuchen, als ein Hydroamarin ansprach.

Nach der von Claus[1]) für das Amarin aufgestellten Constitutionsformel:



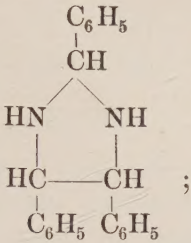
ist die Existenz eines Hydroamarins sehr wahrscheinlich, und es wäre durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Amarin a priori die Entstehung folgender Produkte möglich.

Am meisten Wahrscheinlichkeit hätte der Fall für sich, dass durch die Hydrirung die doppelte Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff zu einer einfachen gelöst würde unter Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen.

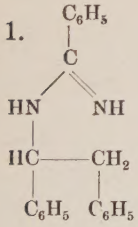
---

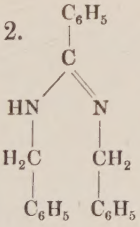
[1]) Berl. Berichte 1882, p. 2333.

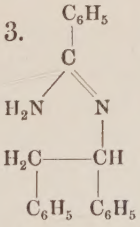
Das tertiäre Stickstoffatom würde secundär, und einem solchen Hydroamarin würde folgende Formel entsprechen:

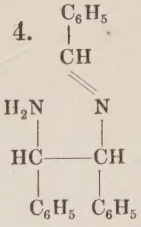


Es wäre aber auch ebenso gut denkbar, dass irgend eine einfache Bindung in dem Amarin gesprengt würde und damit eine Auflösung des Ringes, welchen die drei Kohlenstoffatome mit den zwei Stickstoffatomen bilden, stattfände. Und hierbei wären, wenn man annimmt, dass sich zunächst nur zwei Wasserstoffatome addiren, vier verschiedene Fälle möglich:

1. 

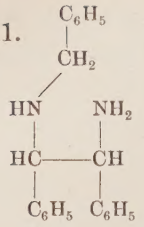
2. 

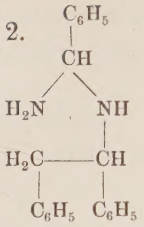
3. 

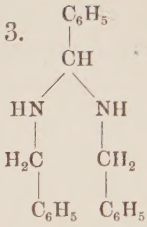
4. 

Im ersten Falle würde das entstehende Hydroamarin eine disecundäre Base, im zweiten, wie im Amarin selbst, eine secundär-tertiäre, im dritten und vierten Fall eine primär-tertiäre Base sein. Der vierte Fall wäre nur dadurch von dem dritten verschieden, dass bei demselben die Amidgruppe sich an einem Kohlenstoffatom befindet, welches mit keinem andern Stickstoffatom in Verbindung steht.

Bei der Annahme, dass sich vier Wasserstoffatome an das Amarin anlagern, wären nur drei Fälle denkbar:

1. 

2. 

3. 

Die beiden ersten Formeln, in denen primär-secundäre Basen vorliegen, unterscheiden sich dadurch, dass bei der ersteren die Amidgruppe an einem Kohlenstoffatom steht, welches mit anderem Stickstoff nicht verbunden ist, während in der zweiten die Amidgruppe an einem Kohlenstoffatom steht, welches noch an die Amidgruppe angelagert ist. Bei dem dritten Falle hätten wir es wieder mit einer disecundären Base zu thun.

Die Möglichkeit, dass sich mehr als vier Wasserstoffatome an das Amarin anlagern, ist ausgeschlossen, da sonst nothwendiger Weise eine Spaltung des ganzen Moleküls eintreten müsste.

Es würde nun wohl kaum möglich sein, von einem durch Hydrirung erhaltenen Produkte in einfacher Weise nachzuweisen, welcher dieser Formeln es entspräche, ja es würde überhaupt schon nicht einmal zu ermitteln sein, ob das erhaltene Produkt zwei oder vier Wasserstoffatome mehr enthält, als das Amarin, da bei dem Molekulargewicht desselben zwei oder vier Wasserstoffatome eine so geringe Zusammensetzungsdifferenz hervorrufen, dass sie durch die Analyse nicht zu finden sind.

Es muss jedoch ein Hydroamarin mit ganz anderen Eigenschaften behaftet sein, als das Amarin, und daher würden dieselben neue Anhaltspunkte für die Bestätigung der heute angenommenen Amarinconstitution liefern. In diesem Sinn wurde mir von Herrn Professor Dr. Claus der Auftrag, den oben erwähnten Reductionsversuch weiter zu verfolgen und überhaupt die Einwirkung verschiedener Reductionsmittel auf Amarin zu studiren.

Das Amarin wurde, wie von allen Vorgängern, nach der von Claus und Elbs[1]) angegebenen Methode aus Bittermandelöl via Hydrobenzamid dargestellt und dabei wurden nur einzelne kleine Abänderungen, wie sie von Claus und von Witt[2]) vorgeschlagen worden sind, berücksichtigt: So wurde nicht das vierfache, sondern das sechsfache Volum Ammoniak zur Herstellung des Hydrobenzamids verwendet und dadurch eine fast quantitative Ausbeute erzielt.

Das Trocknen des Hydrobenzamids sowie des salzsauren Amarins im Exsiccator über Schwefelsäure wurde jedoch nicht für practisch befunden; man kommt viel schneller zum Ziel, wenn man die Niederschläge in Fliesspapier eingeschlagen an einer warmen Stelle, z. B. in der Nähe eines Trockenschrankes etc., verwahrt und das feucht gewordene Papier einigemal durch trockenes ersetzt: Selbst grosse Quantitäten sind dann in drei bis vier Tagen vollkommen trocken.

Das rohe, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser erhaltene Amarin wurde direct für die Versuche verwendet, da es nur Spuren von Lophin enthielt.

---

[1]) Elbs: Freib. Dissert. 1880.

[2]) v. Witt: Freib. Dissert. 1881, vergl. Berl. Ber. 1885, p. 1678

Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Amarin.

Amarinchlorhydrat Chlorzink.

Amarin wurde in verdünnter alkoholischer Lösung in der Kälte ein bis zwei Tage lang mit Zink und Salzsäure behandelt unter wiederholter Erneuerung von Zink und Salzsäure. Hierbei tritt scheinbar eine Reaction ein; es entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der beim Verbrennen einen Rückstand von Zinkoxyd hinterlässt. Aus der Lösung krystallisirt dieselbe Verbindung aus, und bei genügend langer Einwirkung von Zink und Salzsäure befindet sich nur dieser Körper in Lösung. Durch einmaliges Umkrystallisiren wird er völlig rein in farblosem krystallinischem Zustande mit dem Schmelzpunkt 230° C. erhalten.

Um zu prüfen, ob eine Wasserstoffaddition stattgefunden hat, wird ein Theil der Zinkverbindung in Alkohol gelöst, mit Essigsäure angesäuert, mit Schwefelwasserstoff das Zink vollständig ausgefällt, der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Auskochen entfernt und aus einem Theil dieser Lösung schöne Krystalle von salzsaurem Amarin erhalten, die bei 302° C. schmelzen. Der andere Theil der Lösung verseift ergiebt Amarin, welches bei 108° C. schmilzt. Diese Zinkverbindung ist demnach ein Zinkdoppelsalz von Amarin und mithin ist eine Wasserstoffaddition nicht eingetreten, was auch dadurch bewiesen wurde, dass eine alkoholische Amarinlösung, mit Zinkchlorid und Salzsäure in der Kälte versetzt, dasselbe bei 230° C. schmelzende Doppelsalz lieferte. Zugleich wurde eine alkoholische Amarinlösung mit Zink und Salzsäure zwei Tage lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt; aber auch hierbei trat keine Wasserstoffaddition ein, da auch nur dasselbe Produkt erhalten wurde.

Eine Zinkbestimmung ergab:

0,7150 gr. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,0710 gr. ZnO = 0,0570 gr. Zn, entspricht 8 % Zn.

Nach der Formel $(C_{21}H_{18}N_2HCl)_2 . ZnCl_2$ berechnet 8,08 % Zn.

Wasserbestimmung:

0,7322 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 110° C. 0,0074 gr. H_2O, entsprechend 1,01 % H_2O.

Nach der Formel $(C_{21}H_{18}N_2HCl)_2 ZnCl_2 + {}^1/_2 H_2O$ berechnet sich 1,10 % H_2O.

Bemerkenswerth ist noch, dass das aus dem Zinkdoppelsalze auf die oben erwähnte Weise dargestellte Amarin in ausserordentlich reinem Zustande erhalten wird und dass keine Spur von verharzten Produkten dabei auftritt: Es sind prachtvolle wasserhelle Krystalle vom Schmelzpunkt 108° C., die auch nach längerem, achtmonatlichem Aufbewahren sich nicht im Geringsten verändert hatten.

Einwirkung von Magnesium und Salzsäure auf Amarin.

Schon Grätzel[1]) hatte im hiesigen Laboratorium versucht, für die Reduction Magnesium und Salzsäure anzuwenden und es hatte sich dieses Reductionsmittel vorzüglich bewährt. Da derselbe das Magnesium für derartige Versuche in feinen Drehspänen in seiner eigenen Fabrik in Hannover herstellen liess und dem hiesigen Laboratorium sowie auch mir in liebenswürdigster Weise dieses kostbare Material zur Verfügung stellte, wofür ich an dieser Stelle Herrn Dr. Grätzel nochmals meinen Dank ausspreche, verfehlte ich nicht, auch die Einwirkung von Magnesium und Salzsäure auf Amarin zu studiren.

[1]) Freib. Dissertationen 1884.

Es wurde eine alkoholische Lösung von Amarin mit den Magnesiumspänen versetzt und dann die Lösung mit Salzsäure immer schwach sauer gehalten, wobei sich salzsaures Amarin bildet. Auf Zusatz der Salzsäure beginnt eine Wasserstoffentwicklung, welche natürlicher Weise aufhört, wenn alle Salzsäure zur Bildung von Chlormagnesium verbraucht ist, weswegen häufig Salzsäure zugesetzt werden muss. Nach eintägiger Einwirkung wurde der Versuch unterbrochen: Es haben sich feine, grünlich-gelbe Krystallnadeln ausgeschieden und die Lösung ist schwach gelb gefärbt. Die Krystallnadeln, die durch Abschlemmen von dem am Boden des Gefässes befindlichen Magnesium und durch Filtration von der Lösung getrennt wurden, sind ein salzsaures Salz von dem Schmelzpunkt 246° C. Im Filtrat befindet sich ausser Chlormagnesium nur noch Amarin, welches bei 100° C. schmilzt.

Zweckmässig nimmt man zu diesem Versuche direct salzsaures Amarin, da dasselbe leichter zu erhalten ist. Bei Anwendung desselben muss man jedoch noch häufig Salzsäure zufügen, da die Hauptmenge des sich bildenden Wasserstoffs entweicht und desswegen eine Einwirkung kaum bemerkbar würde. Die äusserst schwache Ausbeute an dem bei 246° C. schmelzenden salzsauren Salz wurde bei Anwendung von concentrirteren Lösungen und durch Erwärmen auf dem Wasserbade erhöht.

Aus diesem Grunde wird am besten eine sehr concentrirte alkoholische Lösung von salzsaurem Amarin mit Magnesiumspänen versetzt, wenig concentrirte Salzsäure zugefügt und nun am Rückflusskühler auf dem Wasserbade vorsichtig und schwach erwärmt, so dass die Lösung immer warm bleibt und constant stark Wasserstoff entwickelt; es muss dann häufig concentrirte Salzsäure und hie und da auch Magnesium erneuert werden.

Bei diesem Versuche wurden folgende Beobachtungen gemacht:

1. Anfangs scheiden sich die Krystallnadeln aus, hauptsächlich wenn man zwischendurch die Lösung erkalten lässt.

2. Bei längerer Einwirkung geht die Farbe der Anfangs farblosen Lösung allmälig in gelb, dann in braun über und es scheiden sich nun beim Erkalten nicht mehr die Krystallnadeln aus.

3. Die zufliessende concentrirte Salzsäure bewirkt momentan eine intensiv rothe Färbung, die durch die Einwirkung des Magnesiums wieder verschwindet, aber je länger die Reaction gedauert hat, um so intensiver durch die Salzsäure wieder hervorgerufen wird.

4. Bei dem Zutropfen der concentrirten Salzsäure bilden sich in dem Kolben dicke weisse Nebel, die auf eine Ammoniakentwicklung hindeuten. Es tritt also, wenn auch nur in geringem Grade, eine Zersetzung des Amarinmolekülś ein.

Nach sechsstündigem Erwärmen wurde nun der Versuch unterbrochen; die Lösung ist braun und zäh-ölig-flüssig; mit Wasser giebt sie einen weissen, mit Salzsäure einen rothen Niederschlag. Diese Lösung wird nun von dem theils am Boden haftenden, theils in der Lösung herumschwimmenden Magnesium durch Filtration getrennt und das Filtrat mit einem grossen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure versetzt. Es entsteht ein feuerrother Niederschlag und eine dunkelrothe Lösung, welche abfiltrirt und abgesaugt wird. Die Lösung, welche allmälig besonders rasch am Licht immer heller wird, enthält ausser Chlormagnesium nur noch dasselbe Produkt, welches ausgefallen war. Der Niederschlag wird wie die Lösung am Lichte gelbroth; in noch höherem Grade tritt diese Erscheinung beim Trocknen ein und beim Erhitzen auf höhere Temperatur wird er fast farblos. Auch beim Lösen des Niederschlags in Alkohol entsteht eine fast vollständige Entfärbung.

Die rothe Farbe des Niederschlags und der Lösung könnte ihre Entstehung der Zersetzung des Amarinmolekülś unter Bildung eines Azokörpers verdanken; dann müsste jedoch der Farbstoff mit Aether ausziehbar sein, was nicht der Fall ist. Da die aus dem rothen Niederschlag erhaltenen farblosen Körper einfach salzsaure Salze sind, wie

wir unten sehen werden, so könnte der rothe Körper ein zweifach salzsaures Salz sein, aus dem dann beim Entfärben freie Salzsäure austreten müsste. Dagegen spricht jedoch, dass beim Lösen in Alkohol, wobei, wie wir sehen, die Farbe verschwindet, die Lösung dann nicht sauer reagirt; auch entweichen beim Erhitzen des rothen Niederschlags keine Dämpfe von Salzsäure. Es muss demnach die Erklärung des Wesens und der Entstehung dieser eigenthümlichen Farbenerscheinung noch offen bleiben.

Der rothe Niederschlag schmilzt bei 293° C. und seine Lösung giebt mit Silbernitrat eine starke Chlorsilberfällung; es ist also ein salzsaures Salz, welches nahe dem salzsauren Amarin schmilzt. Aus der alkoholischen Lösung desselben krystallisiren zuerst feine Nädelchen, welche, abfiltrirt und getrocknet, denselben Schmelzpunkt zeigen, wie die schon oben erhaltenen, nämlich 244° C. Durch Kochen des rothen Niederschlags mit Wasser geht fast Alles in Lösung, und zwar ein salzsaures Salz, da mit Silberlösung ein starker Chlorsilberniederschlag erhalten wird, und es bleibt nur ein verhältnissmässig geringer Rückstand. Dies schien eine geeignete Methode zu sein, um zwei etwa im rothen Niederschlag enthaltene Körper von einander zu trennen. Es wurde desshalb die grösste Menge des rothen Niederschlags, etwa 20 gr. mit ca. 1 Liter Wasser stark gekocht, die Lösung abfiltrirt; der Rückstand zeigt dann einen Schmelzpunkt von 230° C.; er wird nun ein zweites Mal mit Wasser ausgekocht, wobei nur noch Spuren eines salzsauren Salzes in Lösung gehen. Der Schmelzpunkt des Rückstandes steigt dadurch um 5° auf 235° C. Er wird nun ein drittes Mal mit Wasser gekocht, wobei jedoch nichts mehr in Lösung geht und der Schmelzpunkt des Rückstandes sich nicht verändert. Da dieser Rückstand scheinbar in Alkohol unlöslich ist und durch Behandeln damit nur farblos wird, so wird er jetzt mit Alkohol gekocht, aus der gelben Lösung, in die nur Spuren des Körpers übergegangen waren, scheiden sich beim Abdunsten nur harzige Produkte ab; beim nochmaligen Auskochen mit Alkohol ist die Lösung nur

schwach gelb gefärbt und enthält nur ganz wenig Harze. Als noch ein drittes Mal ausgekocht wurde, blieb die Lösung vollkommen farblos. Der Rückstand, welcher nach dem dreimaligen Auskochen mit Alkohol zurückblieb, war fast vollständig farblos und zeigte den Schmelpunkt 246° C., er ist also derselbe, wie der oben erhaltene Körper. Die Ausbeute war eine sehr geringe: von den angewandten 20 gr. Niederschlag ca. 1 gr. dieses Körpers. Die eigenthümliche Thatsache, dass der bei 246° C. schmelzende Körper Anfangs aus alkoholischer Lösung erhalten wurde und nun in Alkohol unlöslich ist, mag darin seinen Grund haben, dass die Gegenwart des salzsauren Salzes das Auflösen dieses Körpers bedingt und somit nach Abscheidung dieses salzsauren Salzes der Körper unlöslich wird.

Dieser bei 246° C. schmelzende Körper ist unlöslich in Eisessig, Alkohol, Nitrobenzol, Xylol und Aceton, nur spurenweise löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Ferner gelang es einmal durch häufiges Auskochen mit Alkohol den Schmelzpunkt desselben bis auf 280° C. zu erhöhen, was auf Verunreinigung mit anderen Substanzen hindeutet.

Alle diese möglichst ungünstigen Resultate veranlassten mich, die Untersuchungen über diesen Körper aufzugeben. Hier sei nur noch ein Sublimationsversuch erwähnt. Dieses salzsaure Salz zeigt die Eigenschaft, unverändert zu sublimiren; es tritt dabei der Geruch nach Geranyum auf, neben einem Bittermandelölgeruch, der von einer Zersetzung des Moleküls herrührt. Es sublimiren feine weisse Nadeln, welche sich als ein salzsaures Salz erweisen und den Schmelzpunkt 235° C. zeigen; die Ausbeute ist auch hierbei eine geringe und bei Anwendung von weniger reinen Produkten zeigen sich auch beim Sublimationsprodukte Schmelzpunktsdifferenzen von 15—20° C., theilweise verschmiert letzteres sogar.

Die wässerige Lösung, die durch das Auskochen des rothen Niederschlags erhalten wird, und welche, wie wir schon sahen, ein salzsaures Salz enthält, trübt sich sehr

schnell und giebt beim Erkalten sehr schöne grosse, oval-tafelförmige Krystalle. Dieses salzsaure Salz hat den Schmelzpunkt 302° C., also nahe dem des salzsauren Amarins; es ist in Alkohol löslich, und durch sein Verseifen mit Kalilauge erhält man eine Base, die bei 75° C. schmilzt, farblos ist und sich in Alkohol und Aether sehr leicht löst.

Krystallisirt man diese Base aus Alkohol um, so erhält man dem Amarin sehr ähnliche Krystalle, die bei 90° C. schmelzen. Da die Schmelzpunkte der Base sowie des salzsauren Salzes denen des Amarins und des salzsauren Amarins nahe liegen und vielleicht nur durch eine Verunreinigung herunter gedrückt sind, da andererseits aber über die Wasserlöslichkeit des salzsauren Amarins, sowie über eine der erhaltenen gleiche Krystallform desselben nichts bekannt ist, so wurde ein Additionsversuch mit Methyljodid vorgenommen und dabei das schon bekannte Methylamarinmethyljodid, welches bei 241° C. schmilzt und jodwasserstoffsaures Amarin, welches bei 150° C. sich aufbläht und bei 226° C. schmilzt, erhalten. Auch wurde bei einer Oxydation vermittelst des doppelt chromsauren Salzes Lophin erhalten und damit festgestellt, dass das aus wässeriger Lösung erhaltene salzsaure Salz wirklich nur salzsaures Amarin ist.

Dieses aus wässeriger Lösung erhaltene salzsaure Amarin zeigte die Eigenschaft, beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure zu verwittern. Dieselbe Erscheinung tritt auch beim Erhitzen ein, ja schon bei längerem Stehen an der Luft; es enthält also Krystallwasser, und eine Krystallwasserbestimmung ergab:

0,3692 gr. Substanz verloren 0,0177 gr. H_2O, entsprechend 4,80% H_2O.

Für ein Molekül Krystallwasser im salzsauren Amarin berechnet sich 5,10% H_2O.

Da diese Eigenschaft des salzsauren Amarins noch nicht bekannt war, so wurde dieses Krystallwasser enthaltende Produkt aus Alkohol umkrystallisirt und es wurden die schönen flachen Rhomboeder ohne Krystallwasser erhalten, wie sie bekannt sind. Ebenso wurde das roh dargestellte

salzsaure Amarin aus Wasser umkrystallisirt und dabei die oben beschriebenen, blätterförmigen, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Krystalle erhalten.

Hierbei wurde noch die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass aus niedrigen Gefässen, wie Krystallisirschalen, die oben erwähnten tafel- oder blätterförmigen Krystalle erhalten wurden, während in hohen Gefässen, als Bechergläsern, langgestreckte, schmale Blätter, in einer hohen Kochflasche einmal sogar fast nadelförmige Krystalle entstanden.

Aus Obigem ersieht man, dass bei dem Versuch mit Magnesium und Salzsäure, Wasserstoff zu addiren, nur ein äusserst geringer Theil des Amarins eine Umwandlung erfährt, indem nur sehr wenig von dem bei 246° C. schmelzenden Körper, der nicht weiter untersucht wurde, entsteht, während die Hauptmenge des salzsauren Amarins unverändert bleibt. Ausserdem treten allerdings, wie es scheint, in noch geringerem Grade ganz complicirte Zersetzungen ein, und diese mögen es wohl sein, welche die rothe Farbe hervorrufen.

Reaction auf Amarin.

Es wurde versucht, die rothe Farbenerscheinung zu einer Reaction auf Amarin zu verwenden, und es gelang auch ganz leicht im Probirrohr mit einer Spur Amarin die intensiv rothe Farbe hervorzurufen; es nimmt dabei jedoch nur die Lösung die Farbe an, ein Niederschlag entsteht dabei nicht oder erst durch einen grossen Ueberschuss von Salzsäure. Wenn man Amarin in möglichst wenig Alkohol im Probirrohr löst, eine dem Amarin beinahe gleiche Menge Magnesiumsspähne, also einen grossen Ueberschuss, zusetzt, dann wenig concentrirte Salzsäure zufügt und etwas erwärmt, so dass die Lösung stark schäumt, so bräunt sich dieselbe, und wenn man dann zum zweiten oder dritten Mal concentrirte Salz-

säure zufügt, to tritt die Farbenreaction ein. Es geht dann nur die rothe Farbe durch die Einwirkung des Magnesiums bei weiterem Erwärmen sehr leicht und schnell in schwefelgelb über, wird jedoch durch einen Ueberschuss von Salzsäure bleibend hervorgerufen.

Je verdünnter die angewandte Amarinlösung ist, desto weniger scharf tritt natürlich die Reaction ein; sie ist aber bei mässiger Verdünnung noch sehr gut erkennbar. Dieser Versuch wurde mit Amarin von verschiedener Reinheit vorgenommen und alle, selbst das reinste, zeigten die Reaction mit derselben Schärfe.

Um nun zu sehen, ob das Amarin allein diese Reaction zeige, wurde Lophin auf dieselbe Weise längere Zeit behandelt. Es tritt aber bei wiederholten Versuchen nicht die geringste Veränderung ein, woraus zugleich ersichtlich ist, dass auf diese Weise in saurer Lösung Lophin nicht zu Amarin reducirt wird.

(Ueber einen Versuch, Lophin auch in alkalischer Lösung zu hydriren, siehe weiter unten.)

Hydrobenzamid wird bei diesem Versuch mit Zusatz von Salzsäure zuerst etwas grünlich gefärbt; später bei längerem Behandeln färbt sich die Lösung schwach bräunlich-gelb, doch eine dem Amarin ähnliche Farbenreaction ist nicht hervorzurufen.

Es wurde nun noch ein Substitutionsprodukt des Amarins, welches den Substituenten am Stickstoff enthält, auf diese Reaction geprüft. Das Benzoylamarin gibt dabei keine Farbenreaction, die Lösung wird nur schwach grünlich und es derivirt das weit über 300° C. schmelzende salzsaure Benzoylamarin.

Wenngleich die Substitutionsprodukte des Amarins, die den Substituenten am Stickstoff enthalten, eine gleiche oder ähnliche Reaction wie das Amarin nicht geben, da dieselben nicht durch nascirenden Wasserstoff in Amarin übergeführt werden, so ist deshalb noch nicht ausgeschlossen, dass Substitutionsprodukte, die den Substituenten in einem der Benzolkerne enthalten, nicht die gleiche oder eine ähn-

liche Reaction wie das Amarin zeigen. Solche Amarine würden aus substituirten Benzaldehyden zu erhalten sein; sie konnten jedoch wegen Mangel an Zeit für diese Versuche nicht dargestellt werden.

Hydrirungsversuche mittelst des electrischen Stromes.

Bei der electrolytischen Zersetzung des Wassers scheidet sich bekanntlich an dem electronegativen Pole der electropositive Wasserstoff ab und man hat in demselben an der Electrode also einen Wasserstoff im Statu nascendi. Schon Strumper[1]) hatte denselben zur Reduction von Nitroverbindungen mit Erfolg angewendet und es wurde deshalb versucht, diese Methode zur Hydrirung des Amarins zu verwerthen. Die alkoholische Lösung des Amarins selbst konnte nicht verwendet werden, da dieselbe ein Nichtleiter des electrischen Stromes ist, sondern es musste in saurer Lösung gearbeitet werden. Eine Lösung von salzsaurem Amarin wurde nicht benützt, da durch die Zersetzung der Salzsäure eine gleichzeitige Chlorirung des Amarins möglich wäre. Es wurde deshalb eine wässerig alkoholische Lösung von schwefelsaurem Amarin, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, in das Glasgefäss eines galvanischen Elements gethan, in dieselbe eine Thonzelle gestellt, welche mit stark verdünnter Schwefelsäure gefüllt war und nun die negative Platinelectrode in die äussere Lösung des schwefelsauren Salzes, die positive in die Thonzelle eingetaucht. Sobald nun der Strom einer aus zwei Bunsenelementen bestehenden Kette geschlossen wurde, begann eine starke Wasserstoffentwicklung, was schon darauf hinwies, dass eine Hydrirung nicht eintrat. Nach 24stündiger Einwirkung wurde denn

[1]) Freib. Dissert. 1885. Strumper S. 28.

auch beim Eindunsten der Lösung nur schwefelsaures Amarin erhalten; es hatte somit auch bei dieser Methode eine Addition von Wasserstoff an das Amarin nicht stattgefunden. In der in der Thonzelle befindlichen verdünnten Schwefelsäure wurde nach Beendigung des Versuchs ein deutlicher Geruch nach Aldehyd wahrnehmbar; es war also Alkohol der äusseren alkoholischen Lösung durch die Poren der Thonzelle hindurch diffundirt und dort durch den nascirenden Sauerstoff, der an der positiven Electrode auftritt, zu Aldehyd oxydirt.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Amarin.

1. Versuch.

Anfangs sind die Versuche hierüber in analoger Weise angestellt, wie es Kohlstock[1]) beschreibt. Es wird Amarin in Alkohol aufgelöst, Wasser bis zur Trübung zugesetzt und dann wieder so viel Tropfen Alkohol, dass das Amarin eben gelöst bleibt; darauf wird frisch bereitetes Natriumamalgam in flüssigem Zustande zugefügt und nun 24 Stunden der Einwirkung überlassen. Aus der Lösung hatten sich nach dieser Zeit Krystalle abgeschieden, welche bei 83° C. und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, wie die von Kohlstock erhaltenen, bei 92° C. schmelzen. Kohlstock hatte dieselben nicht weiter untersucht. Es wurde durch Darstellung des salzsauren Salzes welches bei 308° C. schmilzt, bald erkannt, dass dieses Produkt nur Amarin war, dessen Schmelzpunkt durch geringe Beimengung eines andern Körpers etwas heruntergedrückt ist. Die Ausscheidung des Amarins wurde bei der mit Wasser bis zur Trübung versetzten Lösung durch das sich bildende Natronhydrat bedingt.

[1]) Kohlstock: Freib. Dissertat. 1884, p. 13.

2. Versuch.

Zugleich mit dem eben besprochenen Versuche wurde auch salzsaures Amarin in alkoholischer, mit Wasser versetzter Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Man sollte erwarten, dass durch das sich bildende Natronhydrat das salzsaure Amarin verseift wird und dann im Uebrigen die Reaction wie in alkalischer Lösung verläuft; es entsteht aber dabei ein krystallinischer Körper, der bei 150° C. schmilzt. Dieser Niederschlag wurde im Ueberschuss von Alkohol zu lösen versucht, wobei jedoch nur ein Theil in Lösung ging. Der unlösliche Rückstand, dessen Schmelzpunkt nun auf 238° C. stieg, schien schliesslich identisch zu sein mit dem durch Magnesium und Salzsäure erhaltenen, bei 246° C. schmelzenden Körper. In der alkoholischen Lösung befand sich Amarin.

3. Versuch.

Hierauf wurde nun salzsaures Amarin in alkoholischer Lösung mit überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt und Natriumamalgam zugefügt. Es tritt eine sehr starke Wasserstoffentwicklung ein, die Lösung färbt sich gelb, dann braun und es scheidet sich ein gelb-braunes Harz ab, aus welchem durch Umkrystallisiren aus Aether theilweise auch farblose mikroskopische Nadeln erhalten wurden, deren Schmelzpunkt bei 240° C. lag.

4. Versuch.

Schliesslich wurde noch eine mit Essigsäure versetzte alkoholische Amarinlösung mit Natriumanalgam behandelt. Es entsteht auch hier eine starke Wasserstoffentwicklung; die Lösung färbt sich gelb und nach 24 Stunden hat sich ein gelber krystallinischer Niederschlag ausgeschieden, der in Aether löslich ist und aus dieser Lösung in feinen Nädelchen, die bei 240° C. schmelzen, krystallisirt. Es ist also auch auf diese Weise derselbe Körper, wie mit Magnesium und Salzsäure, erhalten worden, nur mit dem Unterschied, dass dieser in Aether löslich ist. Auf Zusatz

von etwas Alkohol und einigen Tropfen concentrirter Salzsäure entsteht auch dieselbe rothe Lösung, die sich von der Aetherschicht trennt; auch verschwindet diese Farbe auf Zusatz von Wasser oder beim längeren Stehen wieder vollständig.

Da diese letzten Versuche in saurer Lösung wieder zu demselben Produkte führten, welches mit Magnesium und Salzsäure erhalten worden war und sich zur weiteren Untersuchung nicht eignete, so wurde der erste Versuch in alkalischer Lösung wieder aufgenommen und durch Modification desselben eine Hydrirung des Amarins versucht.

Da sich bei dem ersten Versuch Amarin unverändert ausgeschieden hatte, so wurde nun, um dies zu vermeiden, in verdünnteren Lösungen gearbeitet.

Wenn man eine sehr verdünnte alkoholische Lösung von Amarin nach Zusatz von Wasser mit Natriumamalgam mehrere Tage stehen lässt und häufig umschüttelt, so scheidet sich ein in Alkohol schwer löslicher Körper ab. Derselbe wurde, da sich Amarin mit ausgeschieden haben konnte, mit heissem Alkohol ausgezogen; er zeigt dann den Schmelzpunkt ca. 174° C., löst sich in Benzol, und aus dieser Lösung fällt Salzsäuregas ein salzsaures Salz aus, welches beim Stehen anfangs gelb, dann roth und bei längerem Stehen dann wieder farblos wird. Dies so erhaltene salzsaure Salz schmilzt bei 285° C.

Der alkoholische Auszug ergiebt beim Krystallisiren dieselbe bei 174—176° C. schmelzende Base; sie ist also in Alkohol nur sehr schwer löslich, was, wie wir unten sehen werden, durch die Gegenwart von anorganischen Substanzen bedingt ist.

Aus dem Filtrat von dieser schwer löslichen Base scheidet sich ein bei 86° C. schmelzender Körper aus, der sich bald der Hauptsache nach als Amarin erwies. Um die anorganische Substanz von der organischen zu trennen, wurde zu der Lösung Wasser hinzugefügt und dann der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt. Hierbei wurde bemerkt, dass der übergehende Alkohol alkalisch reagirt, es muss also eine Base mit den Alkoholdämpfen über-

gegangen sein. Ein Theil dieses Destillates wurde mit Salzsäure eingedampft und dabei nur Chlorammonium erhalten; auch fällte Platinchlorid aus dem Alkohol direct Platinsalmiak, jedoch nur in geringer Menge.

Es erleiden also auch bei der Hydrirung in alkalischer Lösung, wie es in saurer Lösung der Fall war, geringe Mengen Amarins eine Zersetzung, bei der Ammoniak auftritt, welches hier mit dem Alkohol übergeht. Bei dem Abdestilliren des Alkohols der alkoholischen Lösung scheidet sich als Kuchen am Boden des Gefässes ein Körper aus, der bei 82° C. schmilzt, und aus der wässerigen Lösung setzen sich beim Erkalten wenig mikroskopische Krystallnadeln der schwer löslichen Base ab, auch beim Umkrystallisiren wurde etwas von derselben erhalten.

Eine Trennung dieser schwer löslichen Base vom unveränderten Amarin wurde nun auf folgende Weise bewerkstelligt. Es wurde in einer grossen Stöpselflasche die stark verdünnte, mit Wasser versetzte Amarinlösung 8 Tage unter häufigem Umschütteln mit Natriumamalgam behandelt, dann die Lösung mit dem Niederschlag durch Abgiessen in einen Kolben vom Quecksilber getrennt. Da nun beim Abdestilliren des Alkohols auf dem Wasserbade erstens durch das Ausscheiden des Amarinkuchens am Boden die Kolben leicht sprangen, ferner aber auch der Alkohol auf diese Weise nur sehr langsam und unvollständig abdestillirt werden konnte, andererseits aber in einer Schale aus dem Grunde nicht abgedampft wurde, um die grossen Quantitäten Alkohol nicht zu verlieren, so wurde versucht, durch Destilliren mit Wasserdampf den Alkohol abzuscheiden, die unorganische Substanz in Lösung zu bekommen und sämmtliche organische Substanz im Niederschlag zu erhalten, was sich auch bewährte. Nachdem auf diese Weise der Alkohol entfernt war und sich nach dem Erkalten der wässerigen Lösung über dem Amarinkuchen noch ein farbloser Niederschlag abgesetzt hatte, wurde filtrirt, der Niederschlag sammt dem Amarinkuchen mit einem grossen Ueberschuss Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, worin er sich, wenn auch schwer, vollständig

löste, und diese Lösung der fractionirten Krystallisation unterworfen.

Zuerst scheidet sich aus dieser Lösung ein farbloser, nicht krystallinischer Niederschlag ab, die schwer lösliche Base, welche auf diese Weise aber in reinerem Zustande mit dem Schmelzpunkte 198° C. erhalten wurde. Eine zweite Fraction ergab denselben Körper schon weniger rein mit dem Schmelzpunkt 186° C.

Aus diesen beiden Fractionen wurde nun durch nochmaliges Umkrystallisiren die Base scheinbar rein erhalten. Sie schmilzt dann bei 203° C.

Wenn man dieses Produkt weiter umkrystallisirt, bleibt der Schmelzpunkt constant. Die dritte Fraction ergab reines, bei 108° C. schmelzendes Amarin; zuletzt blieb ein Harz zurück.

Die Ausbeute der bei 203° C. schmelzenden Base ist ziemlich gering: von 50 gr. Amarin wurde ca. 1 gr. Base erhalten.

Das salzsaure Salz, durch Krystallisation der mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung der Base erhalten, schmilzt bei 295° C., das Platindoppelsalz bei 265° C. Schon diese Thatsachen zeigen, dass man es weder mit Amarin noch mit Lophin zu thun hat, sondern dass durch diese Hydrirung eine neue Base entstanden ist, deren Eigenschaften und Verhalten weiter unten abgehandelt werden sollen.

Zuvor sollen nur noch einige Beobachtungen und Versuche mitgetheilt werden, die im Anschluss an diese Reaction vorgenommen wurden.

Die sich bei der Hydrirung mit Natriumamalgam ausscheidende, noch sehr unreine Base, welche bei 174° C. zusammensintert und einen richtigen Schmelzpunkt überhaupt nicht besitzt, enthält, wie schon erwähnf, noch anorganische Substanz, da sie beim Verbrennen auf dem Platinblech einen bräunlichen Rückstand hinterlässt. Natrium enthält sie nicht, denn es wurde nicht einmal die Flamme des Bunsenbrenners gelb gefärbt. Es wurde daher eine grössere Menge derselben mit etwas Schwefelsäure im Tiegel erhitzt

und schliesslich geglüht, wobei dann ein rothbraunes Pulver zurückblieb, welches bei längerem Kochen von concentrirter Salzsäure aufgenommen wurde. Diese Lösung gab mit Ferrocyankalium eine starke Fällung von Berliner Blau.

Die Hauptverunreinigung der Base besteht also aus Eisen, welches jedenfalls dem Natrium entstammt. Beim Lösen der Base in Eisessig behält man einen geringen grauen Niederschlag zurück, welcher aus Quecksilber besteht. Die Gegenwart des Quecksilbers im Niederschlag erklärt sich daraus, dass beim Schütteln mit Natriumamalgam sich das ganz fein vertheilte Quecksilber mit der Base zugleich absetzt und durch dieselbe eingeschlossen wird. Schwerer als das Quecksilber ist das Eisen von der Base zu trennen; nach einmaligem Umkrystallisiren ist solches noch deutlich nachzuweisen und ein davon dargestelltes Platindoppelsalz gab noch eine ziemlich starke Reaction auf Eisen. Hingegen war die nach Behandeln der ursprünglichen Lösung mit Wasserdampf daraus erhaltene Base vollständig eisenfrei.

Wenn man die eisenhaltige Base mit Eisessig übergiesst, so erhält man eine dunkelrothe Lösung, aus der sich wieder gelbe Nadeln ausscheiden, die bei 246° C. schmelzen. Werden diese Nadeln wieder in Eisessig gelöst und die Lösung dann mit Natronhydrat verseift, so erhält man einen farblosen Körper, der bei 253° C. schmilzt; werden die gelben Nadeln aus Toluol umkrystallisirt, so werden sie farblos mit dem Schmelzpunkt 248° C. Es ist dies also dasselbe Produkt, welches mit Magnesium und Salzsäure erhalten wurde, nur in reinerem Zustande

Die eisenhaltige Base wird durch alle starken Säuren roth gefärbt und diese Färbung verschwindet oder geht vielmehr in gelb über beim längeren Stehen am Licht oder beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol, genau so wie es bei dem mit Magnesium und Salzsäure erhaltenen Produkt betrachtet wurde. Dagegen zeigt die reinere Base diese Eigenschaften nicht mehr; sie wird nur noch durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt, während sie mit

concentrirter Salzsäure oder Eisessig farblos bleibt. Es ist also wahrscheinlich die Rothfärbung durch die Gegenwart von Spuren des Eisens oder richtiger eines eisenhaltigen organischen Körpers bedingt.

Bei der Hydrirung mit Natriumamalgam in der zuletzt beschriebenen Weise wurde, da die Ausbeute an der neuen Base immerhin eine geringe war, eine grössere Menge Natriumamalgam angewendet. Der Versuch verlief anscheinend in gleicher Weise; nachdem aber mit Wasserdampf der Alkohol entfernt war, wurde, als der organische Rückstand fractionirt krystallisirt werden sollte, Nichts von der Base erhalten, trotzdem vorher in der Flasche beim Hydriren ein starker Niederschlag entstanden war.

Es resultirt neben Amarin nur ein Harz. Es ist desshalb nothwendig, zur Hydrirung nicht viel mehr als die berechnete Menge Natrium in Quecksilber zu lösen. Das Harz wurde natürlich auch erhalten, wenn man das bei der Hydrirung zurückbleibende Amarin dann mehrmals wieder mit Natriumamalgam behandelte.

Um nun einen Aufschluss über dieses Harz zu erlangen, wurde dasselbe der trockenen Destillation unterworfen; zuerst destillirte ein unangenehm senföligartig riechendes Oel über, darauf mit diesem Oel ein fester Körper, der sich im Kühlrohr verdichtete, aber so wenig, dass keine Versuche damit angestellt werden konnten. Es bleibt ein halb verkohlter Rückstand, aus dem noch etwas Lophin sublimirt; derselbe besteht überhaupt zum grossen Theil aus Lophin, das durch die hohe Temperatur aus dem Amarin entstanden ist, wodurch erkannt wurde, dass auch das Harz der Hauptsache nach aus Amarin bestehe.

Bei dem Abdestilliren des Alkohols nach der Hydrirung mit Natriumamalgam wurde die Beobachtung gemacht, dass, nachdem aller Alkohol entfernt war und nur noch Wasser überging, dasselbe sich beim Abkühlen etwas trübte. Es wurde desshalb die Destillation mit Wasserdampf länger fortgesetzt und dabei bemerkt, dass das Destillat, aber hauptsächlich die wässerige Lösung im Kolben beim Erkalten milchig

wurde und dass aus beiden nach mehrtägigem Stehen sich ein Körper abscheidet, der sich bald als die bei 200° C. schmelzende Base erwies, deren salzsaures Salz bei 290° C. schmilzt. Dieselbe ist also, wenn auch nur sehr wenig, in heissem Wasser löslich und in noch geringerem Grade mit Wasserdämpfen flüchtig.

Erwähnt sei an dieser Stelle noch ein Versuch, Lophin zu hydriren. Wie schon oben erwähnt wurde, tritt beim Behandeln von Lophin mit Magnesium und Salzsäure auch bei längerer Einwirkung in der Wärme keine Farbenerscheinung und auch keine Hydrirung ein, was schon daraus hervorgeht, dass aus der Lösung dann mit Wasser nur reines salzsaures Lophin ausgefällt wird.

Auch waren Versuche von Fischer und Troschke,[1]) das Lophin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor zu Amarin zu hydriren, erfolglos geblieben.

Es wurden nun noch 5 gr. Lophin in einem grossen Ueberschuss Alkohol gelöst und nur wenig Wasser, da das Lophin schwerer löslich ist als das Amarin, zugefügt, so dass in der Kälte noch alles Lophin gelöst blieb; dann wurde Natriumamalgam zugefügt und häufig geschüttelt. Nach 8 Tagen wurde der Versuch unterbrochen und der Alkohol mit Wasserdämpfen abdestillirt. Aus der Lösung scheidet sich nur reines Lophin aus, welches bei 275° C. schmilzt, sublimirt und ein salzsaures Salz giebt, welches bei 185° C. schmilzt. In der wässerigen Lösung befinden sich nur Spuren eines organischen Körpers. Es wird also auch in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam Lophin nicht hydrirt.

---

[1]) Berl. Berichte XIV. S. 711.

Es sei schon hier gestattet, die oben erwähnte, neue, durch die Einwirkung von Natriumamalgam erhaltene Base als ein Hydroamarin zu bezeichnen, denn wenngleich nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, dass ein Hydroamarin vorliegt, so zeigen doch die damit ausgeführten Versuche, dass man es weder mit Amarin, noch mit Lophin, sondern mit einer ganz neuen Base zu thun hat, welche jedenfalls wasserstoffreicher ist, als das Amarin.

Darstellung des Hydroamarins.

Durch Combination aller der Erfahrungen, welche bei den erwähnten Versuchen gemacht wurden, dürfte wohl als die zweckmässigste Methode, diese Base darzustellen, die folgende zu bezeichnen sein:

50 gr. rohes Amarin werden in circa 1 Liter Alkohol in der Wärme gelöst; diese Lösung wird in eine Flasche von $2^1/_2$ bis 3 Liter Inhalt, in welche zuvor etwas Alkohol gebracht wurde, hineinfiltrirt, darauf vorsichtig abwechselnd Wasser und Alkohol zugegossen, so dass sich ungefähr $^1/_4$ bis $^1/_2$ Liter Wasser in der Flüssigkeit befindet. Es muss dabei jedesmal der durch Zusatz von Wasser entstehende Niederschlag von Amarin, so lange er noch ganz fein vertheilt ist, durch sofortiges Hinzufügen von Alkohol wieder vollständig gelöst werden. Zuletzt setzt man dann zweckmässig noch einen Ueberschuss von Alkohol hinzu, damit beim vollständigen Abkühlen der Lösung sich kein Amarin mehr ausscheiden kann. Auf diese Weise wird die Flasche ungefähr $^2/_3$ bis $^3/_4$ voll. Es wird nun frisch bereitetes Natriumamalgam, etwa 8 bis 10 gr. Natrium in circa einem halben Kilo Quecksilber in die Amarinlösung hineingebracht und nun sofort kräftig und anhaltend geschüttelt, damit möglichst alle Theile der Lösung

mit dem Natriumamalgam in Berührung kommen. Die Hauptmenge des Wasserstoffes wird dann absorbirt, und wenn man die Flasche stehen lässt, steigen nur ganz spärlich dünne Wölkchen von Wasserstoff in der Lösung auf. Schon nach mehreren Stunden setzt sich ein Niederschlag ab, der von Tag zu Tag zunimmt.

Nach 14 Tagen ist die bei Weitem grösste Menge des Natriums zur Bildung von Wasserstoff verbraucht; es wird deshalb nach vorhergehendem Umschütteln ein Theil der Lösung und des Niederschlags durch Abgiessen in einen Rundkolben gebracht und der Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf aus dem Kolben abdestilirt. Hierbei löst sich, wenn die Flüssigkeit heiss geworden ist, fast der ganze Niederschlag auf, und man erhält eine fast klare durchscheinende Lösung. Tritt dieser Fall nicht ein, so giesst man einen Theil des abdestillirten Alkohols wieder in den Rundkolben zurück und bewirkt dadurch eine fast vollständige Auflösung. Nach längerem Destilliren beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben und es schwimmen dann zusammengeschmolzene Mengen von Amarin mit Hydroamarin als grünlich-graue Masse in der trüben Lösung herum. Die Trübung nimmt dann bei längerem Einleiten immer mehr ab und für eine ganz kurze Zeit wird die Lösung klar, während das Gemenge der Basen sich hauptsächlich am Boden abgeschieden hat.

Dieser Moment ist ein Kennzeichen dafür, dass aller Alkohol übergegangen und die Basen sich vollständig ausgeschieden haben. Der Dampf muss dann abgestellt werden, denn wenn man länger einleitet, trübt sich die Lösung wieder und wird ganz milchig dadurch, dass das Hydroamarin sich im Wasser suspendirt und etwas löst; man müsste dann erst mehrere Tage absitzen lassen, ehe man die Lösung filtriren kann; auch gehen, wie wir sahen, geringe Mengen Base mit den Wasserdämpfen über.

Wenn sich die Lösung vollständig abgekühlt und geklärt hat, wird sie von dem am Boden des Gefässes befindlichen Kuchen abgegossen, filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, der geringe auf dem Filter gesammelte Nieder-

schlag in den Kolben zurückgethan und dieses ganze Gemenge der Basen in möglichst wenig Alkohol gelöst.

Diese Lösung wird nun noch einmal filtrirt und dann der Krystallisation überlassen. Es scheidet sich zuerst das Hydroamarin ab. Man lässt desshalb so lange stehen, bis sich nicht nur oben am Rande der Flüssigkeit, sondern auch am Boden des Gefässes Amarinkrystalle zu bilden beginnen; dann wird die Lösung abgegossen und der Rückstand noch zwei- bis dreimal umkrystallisirt. Auf diese Weise wird das Hydroamarin für Versuche genügend rein erhalten.

In derselben Weise wird auch die übrige Lösung mit dem Niederschlag behandelt, und auch der letzte Rest des Niederschlags ist durch Nachspülen mit Alkohol und Abgiessen von dem Quecksilber gut zu trennen. Der durch das Destilliren mit Wasserdampf zurückerhaltene Alkohol ist zur nächsten Operation direct wieder verwendbar.

Aus der ersten Mutterlauge scheidet sich neben Amarin immer noch Hydroamarin mit aus. Dasselbe kann man gewinnen, indem man das Gemenge in einer Reibschale mit kaltem Alkohol fein zerreibt; es geht dann das Amarin in Lösung, während das Hydroamarin zurückbleibt und durch Filtration und Auswaschen mit kaltem Alkohol genügend rein erhalten wird.

Das Hydroamarin ist eine einsäurige Base, die in farblosen mikroskopischen Nädelchen krystallisirt. Sie ist ziemlich leicht löslich in Chloroform, löslich in Eisessig, Toluol, Benzol und Aceton, schwer löslich in heissem Alkohol, noch schwerer in kaltem Alkohol und Aether. In ganz reinem Zustande ist das Hydroamarin noch nicht erhalten worden, denn es zeigte im Schmelzpunkt sehr starke Schwankungen von 203—253° C. Letzterer ist jedenfalls der richtigste Schmelzpunkt, denn ihn zeigte die aus dem salzsauren Salz durch Verseifen erhaltene und wieder umkrystallisirte Base.

Es wurden auch bei den Verbrennungen keine stimmenden Resultate erhalten: der Kohlenstoffgehalt war immer ein viel geringerer, als sich für die Formel $C_{21}H_{20}N_2$ berechnet. Eine Verbrennung, welche die höchsten erhaltenen Werthe ergab, stimmte auf eine Formel mit einem Atom Sauerstoff im Molekül. Sie sei hier mit angeführt, wenngleich anderen genaueren Aufschluss über die procentische Zusammensetzung des Hydroamarins die Analysen des Platindoppelsalzes zeigen (hierüber siehe unten).

Verbrennung des Hydroamarins.

0,1724 gr. Substanz gaben 0,5025 gr. CO_2 = 0,1370 gr. C, entsprechend 79,47 % C.

0,1724 gr. Substanz gaben 0,0972 gr. H_2O = 0,0108 gr. H, entsprechend 6,26 % H.

Nach der Formel $C_{21}H_{20}N_2O$ berechnet 79,74 % C und 6,33 % H.

Salzsaures Hydroamarin.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus alkoholisch salzsaurer Lösung in feinen, mit blossem Auge eben erkennbaren farblosen Nadelbüschelchen ohne Krystallwasser, welche bei 295° C. schmelzen. Es ist ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und in heissem Wasser.

Chlorbestimmung.

0,1853 gr. trockene Substanz gaben 0,0755 gr. AgCl = 0,0187 gr. Cl, entsprechend 10,08 % Cl.

Nach der Formel $C_{21}H_{20}N_2HCl$ berechnet 10,5 % Cl.

Platindoppelsalz des salzsauren Hydroamarins.

Wenn man eine alkoholische Lösung von Hydroamarin mit etwas Salzsäure und einem Ueberschuss einer alkoholischen Platinchloridlösung versetzt, so fällt nicht, wie bei dem Amarin, das Platindoppelsalz direct aus, sondern es krystallisirt erst allmälig in sehr kleinen, aber schönen Krystallen; es ist also in Alkohol nicht einmal schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 265° C., während das entsprechende Salz des Lophins bei 260° C., das des Amarins bei 228° C. schmilzt.

Die bei den einzelnen Analysen ausgeführten Krystallwasserbestimmungen differirten; es wurden so gefunden:

5,55%, 7,69% und 9,80% Krystallwasser, während sich berechnen für 4 Mol. 6,64%, für 5 Mol. 8,17% und für 6 Mol. 9,64% Wasser. Da diese Krystallwasserbestimmungen von demselben lufttrockenen Präparat vorgenommen wurden, so ist daraus ersichtlich, dass der Krystallwassergehalt schwankt.

Verbrennung.

0,1619 gr. getrocknete Substanz gaben 0,2942 gr. CO_2 = 0,0802 gr. C, entsprechend 49,53% C.

0,1619 gr. Substanz gaben 0,0668 gr. H_2O = 0,0074 gr. H, entsprechend 4,57% H.

Stickstoffbestimmung.

0,2641 gr. wasserfreie Substanz gaben bei l = 735 mm und t = 22,5° C = 13,00 cbcm N, entsprechend 0,0146 gr. N = 5,53% N.

Platinbestimmung.

0,2627 gr. wasserfreie Substanz gaben 0,0498 gr. Pt, entsprechend 18,96% Pt.

Um nun zu sehen, auf welche Formel diese Analysen am besten stimmen, seien hier zum Vergleich die für verschiedene Formeln berechneten Procente tabellarisch angegeben:

	in Procent:			
	C	H	N	Pt
Platindoppelsalz des Lophins .	50,20	3,38	5,57	19,62
Platindoppelsalz des Amarins .	50,00	3,77	5,55	19,54
Platindoppelsalz eines Hydroamarins, welches zwei Wasserstoffatome mehr enthält als das Amarin, also:				
$(C_{21}H_{20}N_2HCl)_2\ PtCl_4$	49,80	4,15	5,53	19,47
Platindoppelsalz eines Hydroamarins, welches vier Wasserstoffatome mehr enthält als das Amarin, also:				
$(C_{21}H_{22}N_2HCl)_2\ PtCl_4$	49,60	4,52	5,51	19,39
Die Analyse des erhaltenen Platindoppelsalzes ergab wie schon erwähnt	49,53	4,57	5,53	18,96

Es ist hieraus ersichtlich, dass die Differenzen der für die verschiedenen Formeln berechneten Werthe so gering sind, dass man aus der Analyse nicht auf die Zusammensetzung des Hydroamarins schliessen kann, doch ist es wahrscheinlich, dass das Platindoppelsalz einer der beiden zuletzt angeführten Formeln entspricht.

Es soll hier noch einiger Salze des Hydroamarins Erwähnung gethan werden, welche am Schlusse der Arbeit dargestellt wurden, und von denen theilweise wegen Mangel an Material keine Analysen gemacht werden konnten, theilweise nicht stimmende Resultate erhalten wurden, da die Präparate nicht genügend rein erhalten werden konnten.

Das schwefelsaure Hydroamarin.

Wird Hydroamarin in sehr verdünnter heisser Schwefelsäure gelöst, so scheidet sich weder beim Erkalten noch beim Eindunsten bis zur Dickflüssigkeit ein Körper aus. Giesst man dagegen die stark eingedunstete dicke Flüssigkeit in kaltes Wasser, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag, der ein schwefelsaures Salz darstellt und der beim Trocknen zwischen Fliesspapier eine feste durchscheinende Masse bildet, die mit der Zeit verwittert. Durch kohlensaures Ammon wird das Salz zersetzt und Hydroamarin erhalten.

Versuch ein doppeltchromsaures Salz darzustellen.

Eine verdünnte alkoholische Lösung von Hydroamarin giebt zum Unterschied vom Amarin mit einer wässerigen Lösung von doppelt chromsaurem Kali direkt keinen Niederschlag. Erst nach einigen Tagen setzt sich ein brauner flockiger Niederschlag ab, der auch beim Erhitzen über 300° C. nicht schmilzt. Bei stärkerem Verdünnen mit Wasser setzt sich ein mehr hellbrauner Niederschlag ab, der beim Trocknen schwach grün wird: Indem sich Chromoxyd bildet, resultirt freies Hydroamarin, welches bei 240° C. schmilzt.

Essigsaures Hydroamarin.

Wenn man die Eisessiglösung von Hydroamarin eindampft, so erhält man ein essigsaures Salz, welches in heissem Wasser löslich, in kaltem fast unlöslich ist. Erst nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schöne feine, seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 246° C. Eine Elementaranalyse gab einen zu hohen Kohlenstoffgehalt.

Oxalsaures Hydroamarin.

Hydroamarin löst sich in einer kochenden wässerigen Oxalsäurelösung auf und aus dieser Lösung krystallisiren sehr schöne farblose, sternförmig gruppirte kleine Nadel-

büschel, ein oxalsaures Salz. Dasselbe ist in Alkohol und heissem Wasser gut, in kaltem schwer löslich und schmilzt bei 230° C., zersetzt sich bei dieser Temperatur, erstarrt bei weiterem Erhitzen und schmilzt dann bei 285° C. Oxalsaures Amarin schmilzt dagegen unter Aufbrausen bei 268° C. Das zwar sehr rein aussehende nicht umkrystallisirte Salz ist jedenfalls noch unrein, denn die Analysen stimmten nicht und zu weiteren Analysen mangelte es an Substanz. Jedenfalls scheint merkwürdiger Weise auf ein Molekül Base ein Molekül Oxalsäure zu kommen, denn eine Oxalsäurebestimmung ergab 21,96% $C_2O_4H_2$, aus der Formel $C_{21}H_{20}N_2C_2O_4H_2$ berechnen sich 23,07%. Das Salz krystallisirt dann mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Es wurde nun dazu übergegangen, die Funktionen des Stickstoffs im Hydroamarin zu studiren. Zuerst wurde nachzuweisen versucht, ob sich im Hydroamarin primärer Stickstoff befinde. Und zu dem Zweck wurde die Base in Chloroform gelöst und mit frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge zum Sieden erhitzt. Es tritt eine lebhafte Reaction ein; aber ein Carbylamingeruch wird nicht bemerkt. Der sich ausscheidende Niederschlag ist Chlornatrium; in Lösung bleibt ameisensaures Natron und unveränderte Base. Da jedoch auch einzelne Fälle bekannt sind, dass primäre Basen die Carbylaminreaction nicht geben, so kann dieser Versuch keinen absolut sicheren Beweis liefern, dass ein primäres Stickstoffatom im Hydroamarin nicht vorliegt. Aus diesem Grunde wurde nun versucht, Imidgruppen nachzuweisen.

Bekanntlich lässt sich nach Claus und Elbs[1]) im Amarin der Wasserstoff der Imidgruppe leicht durch Silber austauschen. Es wurde desshalb versucht, auf gleiche Weise zu einer Silberverbindung des Hydroamarins zu kommen.

---

[1]) Berl. Ber. 1883 p. 1272.

Analog der von Claus und Kohlstock[1]) veröffentlichten Darstellungsweise des Amarinsilbers wird eine alkoholische Lösung von Hydroamarin mit einer Lösung von Silberoxyd in Ammoniak unter Abschluss von Licht und unter Schütteln versetzt. Es fällt jedoch kein Niederschlag aus, erst nach langem Stehen bildet sich ein grau gefärbter Niederschlag, welcher sich aber bald als ein Gemenge von Silberoxyd und freier Base erweist. Denn erstens ist der Niederschlag trotz vollkommenen Lichtabschlusses nicht weiss, sondern grau; ferner aber wird beim Auswaschen desselben mit heissem Alkohol auf dem Filter nur wenig Silberoxyd zurückbehalten; andererseits scheidet sich bei Anwendung von einem grossen Ueberschuss an Ammoniak wenig Silberoxyd mit aus, der Niederschlag ist fast farblos; dagegen ist der Niederschlag bei Anwendung von möglichst wenig Ammoniak fast vollständig schwarzbraun. Es hat sich dann fast nur Silberoxyd ausgeschieden.

Da auf diese Weise keine Silberverbindung erhalten wird, so ist damit überhaupt die Existenz einer solchen ausgeschlossen. Dieses negative Resultat ist desshalb aber noch durchaus nicht ein Beweis dafür, dass im Hydroamarin keine Imidgruppen vorhanden sind, wesshalb eine zweite Reaktion auf secundären Stickstoff vorgenommen wurde.

Die sicherste Reaction auf Imidgruppen besteht in der Bildung von Nitrosaminen durch salpetrige Säure; besser wendet man zu derartigen Versuchen Amylnitrit an. Es wird Hydroamarin in Alkohol gelöst, mit Essigsäure angesäuert und Amylnitrit im Ueberschuss zugefügt. Es entsteht kein Niederschlag; nach einiger Zeit krystallisirt ein farbloser Körper, der jedoch die Nitrosaminreaction mit Phenol und Schwefelsäure nicht giebt und dessen Schmelzpunkt bei 203° C. liegt: Es ist unverändertes Hydroamarin. Das bei dieser Reaction anwesende Wasser konnte ein Hinderungsgrund für die Bildung eines Nitrosamines sein.

---

[2]) Berl. Ber. 1885 p. 1841.

Es wurde desshalb der Versuch derart modificirt, dass das Hydroamarin in Toluol gelöst und nach Ansäuern mit ein paar Tropfen Eisessig dann ein Ueberschuss von Amylnitrit zugefügt wird. Es entsteht sofort ein Niederschlag, der auch nach eintägigem Stehen immer noch feinflockig die ganze Flüssigkeit durchsetzt. Derselbe Niederschlag wurde auch in Chloroformlösung erhalten. Wird dieser Niederschlag filtrirt und getrocknet, so giebt er die Nitrosaminreaction nicht, sammelt man ihn jedoch auf dem Filter und wäscht ihn etwas mit Chloroform aus, so giebt er dieselbe, wenn auch schwach, was jedoch auch durch noch vorhandene Spuren von Amylnitrit hervorgerufen werden kann. Jedenfalls wird auch nach dem Trocknen nicht wieder Hydroamarin zurückerhalten, denn der entstandene Körper, der bei 210° C. schmilzt, ist selbst in kochendem Chloroform nicht mehr löslich. Somit giebt auch diese Reaction keinen Anhalt für die Beschaffenheit des Hydroamarins.

Oxydation.

Die Oxydationen von Amarin und seinen Substitutionsprodukten durch Fischer und Troschke [1]) einerseits, Claus und Kohlstock [2]) andererseits wurden zweckmässig mittelst der doppelt chromsauren Salze der Basen ausgeführt. Diese Methode kann hier nicht in Anwendung gebracht werden, da das Hydroamarin, wie wir sahen, kein unlösliches doppelt chromsaures Salz giebt; es muss deshalb der Versuch folgendermassen angestellt werden: Es werden 3 gr. Hydroamarin, 3 Mol., in Eisessig gelöst und 1 gr. Chromsäure = 2 Mol. in Eisessiglösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade und unter starkem Umschütteln in kleinen Portionen zugesetzt, dann wird so lange weiter erwärmt, bis die

[1]) Berl. Ber. 1880 p. 708.
[2]) Berl. Ber. 1885 p. 1852.

Lösung eine vollkommen smaragdgrüne Farbe angenommen hat. Nun wird mit Wasser verdünnt und mit Natronhydrat übersättigt; es befindet sich dann in der Lösung nur essigsaures Natron. Der Niederschlag wird jetzt mit einem Ueberschuss von Aether ausgezogen und der Rückstand hiervon wieder mit heissem Alkohol. Auf diese Weise bleibt reines Chromoxydhydrat zurück, welches dann gar keine organische Substanz mehr enthält. Aus dem alkoholischen Auszug wird nach noch einmaligem Umkrystallisiren das bei 204° C. schmelzende, noch unverändert gebliebene Hydroamarin erhalten.

Die ätherische Lösung enthält ebenfalls eine Base, die sich daraus in äusserst fein vertheiltem Zustande ausscheidet. Dieselbe schmilzt bei 160° C. ist also weder Hydroamarin, noch Amarin, noch Lophin; ein von derselben dargestelltes Platindoppelsalz bläht sich bei 240° C. sehr stark auf und schmilzt dann bei 252° C.

Ein zweiter Oxydationsversuch wurde mit übermangansaurem Kali angestellt. 2 gr. Hydroamarin wurden in Wasser suspendirt, mit überschüssigem übermangansaurem Kali auf dem Wasserbade zwei Tage lang erwärmt und häufig umgeschüttelt. Nach dieser Zeit ist die Lösung vollständig farblos geworden. Der Niederschlag von Braunstein wird dann mit Alkohol ausgekocht, wodurch ihm die organische Substanz vollständig entzogen wird. In dieser alkoholischen Lösung befindet sich nur noch unverändert gebliebenes Hydroamarin, dessen Schmelzpunkt bei 203° C., der des salzsauren Salzes davon bei 285° C. liegt. Die wässerige Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit Aether behandelt, wodurch er fast vollständig aufgenommen wird. Diese ätherische Lösung ergiebt einen farblosen, in Aether sehr leicht löslichen Körper, der sich völlig indifferent verhält. Er löst sich weder in Salzsäure, noch in Ammoniak und giebt auch kein Platindoppelsalz; sein Schmelzpunkt liegt bei 137° C.

Es ist interessant, dass bei der Oxydation des Hydroamarins mit Chromsäure und mit übermangansaurem Kali

zwei verschiedene Produkte erhalten werden, dass aber bei beiden kein Amarin, resp. Lophin auftritt.

Die Annahme, dass durch die Oxydation des Hydroamarins ein Hydrolophin entstanden sein könnte, ist ausgeschlossen, da trotz der Anwendung der berechneten Menge der Oxydationsmittel nur ein verhältnissmässig geringer Theil des Hydroamarins oxydirt wurde, die Oxydation also gleich eine tiefergreifende ist.

Addition mit Jodmethyl.

Für das Amarin ist es eine charakteristische Eigenschaft, dass es bei der Einwirkung von Alkyljodiden ein Produkt liefert, welches durch gleichzeitige Substitution und Addition entsteht. So giebt nach Claus und Elbs[1]) Amarin mit Jodmethyl bekanntlich Methylamarinmethyljodid neben jodwasserstoffsaurem Amarin. Es war deshalb von grösster Wichtigkeit zu erfahren, ob das Hydroamarin sich in gleicher oder ähnlicher Weise verhält.

Eine alkoholische Lösung von Hydroamarin mit überschüssigem Jodmethyl versetzt giebt nach längerem Stehen bei der Krystallisation warzenförmige Aggregate von mikroskopischen Kryställchen, welche ein Additionsprodukt darstellen, denn aus der wässerigen Lösung desselben fällt Silberlösung, Jodsilber und Kalilauge eine farblose Base, die bei 185° C. schmilzt. Hauptsächlich bei diesem Verseifen tritt ein intensiver Geruch nach Trimethylamin auf: eine Erscheinung, die bei dem Amarin in gleicher Weise beobachtet worden ist.

Zugleich wurde dasselbe Additionsprodukt auf noch eine andere Weise zu erhalten versucht. 1 gr. Hydroamarin wurde mit einem grossen Ueberschuss von Methyljodid in ein Rohr eingeschlossen und dasselbe 7 Stunden auf 100° C.

[1]) Berl. Ber. 1880, p. 1418.

erhitzt. Das Hydroamarin löst sich hierbei im Methyljodid mit rother Farbe auf. Beim Abdunsten der aus dem Rohr erhaltenen Flüssigkeit scheidet sich ein bräunlich gefärbter Körper aus, der mit kaltem Alkohol ausgewaschen fast vollständig farblos wird. Dieses so erhaltene Produkt ist identisch mit dem oben erhaltenen Additionsprodukt. Wird der alkoholische Auszug vollständig eingedunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen, so geht die färbende Substanz in Lösung und aus derselben krystallisiren violettbraune Nadeln von Polyjodid, jedoch so wenig, dass es für eine nähere Untersuchung nicht genügte. Auch hierbei tritt ein intensiver Trimethylamingeruch auf.

Nebenbei wurde noch die Beobachtung gemacht, dass der aus dem alkoholischen Auszug erhaltene Körper beim Behandeln mit Salzsäure rothe und blaue Farbenerscheinungen giebt, die beim Lösen in Alkohol wieder verschwinden.

In Chloroformlösung findet auch nach längerem Erwärmen im Wasserbade keine Reaction mit Methyljodid statt und aus der Lösung wird nur unverändertes Hydroamarin erhalten. In ätherischer Lösung konnte nicht gearbeitet werden, da das Hydroamarin darin fast unlöslich ist. Die einfachste und empfehlenswertheste ist die zuerst angegebene Methode: in alkoholischer Lösung in der Kälte zu arbeiten.

Zur Reinigung des Additionsproduktes von etwa mitausgeschiedenem Hydroamarin wird es am besten zuerst aus Wasser, dann noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Additionsprodukt krystallisirt, wie wir schon sahen, in feinen seidenglänzenden Nädelchen, welche häufig warzenförmig gruppirt sind. Es schmilzt bei 208° C. und ist in Wasser und Alkohol gut löslich. Schon bei mehrmaligem Umkrystallisiren sieht man am Schmelzpunkt, dass es ein einheitliches Produkt ist; trotzdem wurde es näher mit dem Amarinadditionsprodukt verglichen. Letzteres, das Methylamarinmethyljodid, zeigt nach Claus und Elbs[1]) die Eigenschaft, in der Kälte durch Ammoniak nicht verseift zu werden

[1]) Freiburger Dissertationen, 1881, p. 12.

und auf dieses Verhalten gründet sich die einfachste und beste Trennung desselben vom jodwasserstoffsauren Amarin.

Wenn man das aus dem Hydroamarin erhaltene Additionsprodukt in Wasser löst und nach dem vollständigen Abkühlen Ammoniak zufügt, so entsteht direct ein Niederschlag, und im Filtrat von demselben erzeugt Kalilauge keinen Niederschlag mehr. Es ist hiernach, wie auch weiter an der durch Verseifen des Additionsproduktes erhaltenen Base deutlich ersehen werden wird, die Additionsreaction eine ganz andere, als bei dem Amarin, und es ist dies der deutlichste Beweis dafür, dass wir es nicht etwa nur mit einer anderen Modification des Amarins, sondern mit einer ganz anderen Base, einem Hydroamarin, zu thun haben.

Jodbestimmung des Additionsproduktes:

0,2723 gr. Substanz gaben 0.1427 gr. AgJ = 0,0771 gr. J, entsprechend 28,31 % J.

Nach der Formel: $C_{21}H_{20}N_2CH_3J$ berechnet: 28,51 % J.

Verbrennung.

0,1155 gr. Substanz gaben 0,2537 gr. CO_2 = 0,0692 gr. C., entsprechend 59,91 % C.

0,1155 gr. Substanz gaben 0,0591 gr. H_2O = 0,0065 gr. H, entsprechend 5,62 % H.

Nach der Formel $C_{21}H_{20}N_2CH_3J$ berechnet:
59,73 % C, 5,20 % H.

Auch aus den Analysen ist zu erkennen, dass nur ein Molekül Methyljodid auf ein Molekül Hydroamarin eingewirkt hat, denn wenn zugleich die Substitution einer Methylgruppe erfolgt wäre, würde es im Jodgehalt einen Unterschied von 1 % ausmachen. Die durch Verseifen aus dem Additionsprodukt erhaltene Base ist also ein

Methylhydroamarin.

Das Methylhydroamarin ist eine einsäurige starke Base, welche in farblosen mikroskopischen Nädelchen krystallisirt.

Sie schmilzt bei 185° C., löst sich sehr leicht in verdünnten Säuren und in Aether, leicht in Alkohol. Es wurde wegen Sparsamkeit mit dem Material hiervon keine Verbrennung gemacht, da ohnehin eine Methylgruppe mehr oder weniger bei einem so grossen Molekül im Kohlenstoffgehalt kaum merkbare Differenzen zeigen würde.

Salzsaures Methylhydroamarin.

Dasselbe scheidet sich beim Eindunsten der salzsauren Lösung direct in so reinem Zustande ab, dass ein Umkrystallisiren unnöthig erscheint. Es schmilzt bei 260° C. und ist gut löslich in Alkohol und Wasser.

Chlorbestimmung.

0,2011 gr. Substanz gaben 0,0830 gr. AgCl. = 0,0204 gr. Cl, entsprechend 10,14% Cl.

Nach der Formel $C_{21}H_{19}(CH_3)N_2 . HCl$ berechnet: 10,09% Cl.

Platindoppelsalz des salzsauren Methylhydroamarins.

Eine alkoholische Lösung von Methylhydroamarin mit Platinchlorid versetzt ergiebt ein Platindoppelsalz vom Schmelzpunkt 245° C., welches sich in feinen Krystallen absetzt, also nur schwer löslich in Alkohol ist.

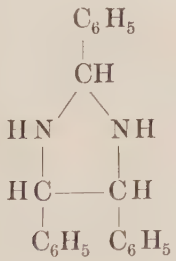
Platinbestimmung.

0,0942 gr. Substanz gaben 0,0179 gr. Pt, entsprechend 19,00% Pt.

Nach der Formel $(C_{21}H_{19}(CH_3)N_2 . HCl)_2 PtCl_4$ berechnet: 18,90% Pt.

Auch die Analysen der Salze sind ein Beweismittel dafür, dass nur eine einfach methylirte Base vorliegt, denn es würden sich zum Beispiel auf ein Dimethylhydroamarin nur 18,30% Pt berechnen.

Wenngleich sich aus allem Vorliegenden ergiebt, dass wir es weder mit Amarin noch mit Lophin zu thun haben, sondern dass durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Amarin ein Hydroamarin entstanden ist, so konnte, wie auch in der Einleitung vorausgesehen wurde, doch nicht ermittelt werden, wie viel Wasserstoffatome sich an das Amarin addirt haben. Jedenfalls ist aber aus Allem ersichtlich, dass die Wasserstoffaddition am Stickstoff stattgefunden haben muss, da derselbe in anderer Weise functionirt als im Amarin, und wir dürfen deswegen wohl annehmen, dass durch die Reduction die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff im Amarin zu einer einfachen gelöst ist unter Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen. Und damit würde folgende Formel am meisten Wahrscheinlichkeit für sich haben:



Ueber die Einwirkung von Chloressigsäure auf Amarin.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass nur Basen, welche ein tertiäres Stickstoffatom besitzen, mit Chloressigsäure ein Betaïn geben. Da man nun annimmt, dass im Amarin ein tertiäres Stickstoffatom vorhanden ist, es aber an einem directen Beweis dafür noch mangelt, so wurde es versucht, durch Einwirkung von Chloressigsäure auf das Amarin zu einem Amarinbetaïn zu gelangen.

Zunächst wurde der Versuch in der Kälte ausgeführt, und zwar wurden die Lösungen von einem Molekül Amarin und einem Molekül Chloressigsäure in Aether zusammengegossen. Es entsteht eine weisse Trübung, die beim Absetzen in eine dicke farblose Flüssigkeit übergeht, auf welcher der Aether schwimmt. Der Aether wird dann abgegossen und die dicke Flüssigkeit ein wenig mit Alkohol verdünnt.

Es krystallisiren aus dieser Lösung prachtvolle grosse Krystalle vom Schmelzpunkt 110° C. Auch aus dem abgegossenen Aether wurde dieser bei 110° C. schmelzende Körper in mehr blätterförmigen Krystallen, aber nur in geringer Menge erhalten.

Da dieser Körper beim Lösen in heissem Wasser eine Umwandlung erleidet, so wurde, um zu prüfen, ob ein chloressigsaures Salz des Amarins vorliegt, der alkoholischen

Lösung des Körpers eine wässerige Lösung der abgewogenen Menge reinen Kalihydrats unter Schütteln in der Kälte zugesetzt. Es wurde nun noch Wasser hinzugefügt, um das sich dann bildende chloressigsaure Kali in Lösung zu erhalten und eine leichtere Ausscheidung von Amarin zu bewirken. Es krystallisirt Amarin in sehr reinem Zustande mit dem Schmelzpunkt 108° C. Der bei 110° C. schmelzende Körper ist demnach

Chloressigsaures Amarin.

Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und warmem Wasser, schwerer in kaltem Wasser; es verwittert über Schwefelsäure, enthält also Krystallwasser.

Wasserbestimmung.

0,4057 gr. Substanz gaben 0,0252 gr. H_2O, entsprechend 6,21% H_2O.

Für die Formel:

$C_{21}H_{18}N_2CH_2ClCOOH + 1^1/_2$ Mol H_2O

berechnet: 6,4% H_2O.

Beim Trocknen des Salzes bei 110° C. schmilzt es und erleidet zugleich eine Zersetzung derart, dass alles Chlor nun als Salzsäure vorhanden ist, weswegen eine Chlorbestimmung direct mit Silberlösung vorgenommen werden konnte.

Chlorbestimmung.

0,3805 gr. Substanz gaben 0,1355 gr. AgCl = 0,0335 gr. Cl, entsprechend 8,80% Cl.

Nach der Formel:

$C_{21}H_{18}N_2CH_2ClCOOH$

berechnet: 9,0% Cl.

Es wurde nun die Einwirkung der Chloressigsäure auf das Amarin in der Wärme in Betracht gezogen, und zwar wurde in demselben Verhältniss wie zuvor ein Molekül Amarin zu einem Molekül Chloressigsäure in trockenem Zustande ge-

mengt, und das Gemisch auf dem Wasserbade in einem Kolben ein bis zwei Tage lang erhitzt. Zuerst schmilzt dabei die Chloressigsäure und das Amarin löst sich langsam in derselben auf. Schon nach mehrstündigem Erhitzen aber wird die Masse wieder fest: ein Zeichen, dass eine Reaction eingetreten ist. Die Masse wird nun mit Wasser ausgekocht, wobei ein Theil in Lösung geht. Aus dieser wässerigen Lösung werden schöne blätterförmige Krystalle eines salzsauren Salzes erhalten mit dem Schmelzpunkt 315° C. Es ist reines, salzsaures Amarin, denn mit Kalilauge verseift giebt es bei 113° C. schmelzendes Amarin.

Ferner scheiden sich aus der wässerigen Lösung noch geringe Mengen von zähflüssigen Substanzen ab, welche auch vorher durch Aether ausziehbar sind: sie reagiren sauer und riechen essigätherähnlich. Der Rückstand nach dem Auszug mit Wasser wird in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung wird ein farbloser, scheinbar nicht krystallinischer Körper erhalten, welcher einen Schmelzpunkt von 265° bis 268° C. besitzt.

Dieselbe Reaction ist in verschiedenen Mengenverhältnissen vorgenommen worden und wurde danach auf folgende Weise die beste Ausbeute erzielt.

2 Moleküle Chloressigsäure, zweckmässig 12,8 gr., werden mit 3 Molekülen Amarin, 60 gr., in vollkommen trockenem Zustande in einem kleinen Kölbchen im Dampfbade längere Zeit auf 100° C. erhitzt und, wenn die Masse zu schmelzen beginnt, wird sie hie und da umgeschüttelt. Bald scheiden sich dann feste Partikelchen aus und in einigen Stunden ist die ganze Masse fest geworden.

Es wird nun noch ein paar Stunden im Dampfbade stehen gelassen, dann die feste Masse möglichst stark zerkleinert, wobei man das Kölbchen opfern muss, und nun so lange mit Wasser ausgekocht, bis die Lösung mit Silbernitrat keine Trübung mehr giebt. Es ist dann alles salzsaure Amarin sowie sehr geringe Mengen harziger Produkte ausgezogen und eine fast quantitative Ausbeute des bei 268° C. schmelzenden Körpers im Rückstand erhalten wor-

den. Derselbe braucht nur noch einmal aus heissem Alkohol umkrystallisirt zu werden.

Dieser bei 268° C. schmelzende Körper ist eine sehr schwache zweisäurige Base, welche in Mineralsäuren und Aether sehr schwer löslich ist; schwer löst sie sich in Benzol, Toluol, Chloroform und kaltem Alkohol, leicht in Eisessig und heissem Alkohol. Aus letzterem scheidet sie sich beim Erkalten als ein dickflockiger Niederschlag in mikroskopischen farblosen Nädelchen aus.

Eine Verbrennung gab keine genauen Resultate, weil die Base durch das Auskochen mit Wasser doch nicht vollständig chlorfrei erhalten werden konnte. Trotzdem sei die Analyse mitangeführt.

Verbrennung.

0,2070 gr. Substanz gaben 0,5392 gr. CO_2 = 0,1471 gr. C, entsprechend 71,06% C.

0,2070 gr. Substanz gaben 0,1028 gr. H_2O = 0,0114 gr. H, entsprechend 5,51% H.

Nach der Formel:

$$C_{21}H_{17}N_2 . 2(CH_2 . CO_2H)$$

berechnet: 72,46% C; 5,31% H.

Salzsaures Salz.

Aus alkoholisch salzsaurer Lösung erhält man nur unveränderte Base. Löst man aber die Base in concentrirter Salzsäure und verdampft sie zur Trockene, so erhält man ein salzsaures Salz, während auf Zusatz von Wasser zu der Lösung dasselbe zersetzt wird und die Base ausfällt. Das salzsaure Salz schmilzt bei 234° C., löst sich in Alkohol, erleidet dadurch aber auch theilweise eine Zersetzung, so dass eine Chlorbestimmung zu wenig Chlor ergab.

Essigsaures Salz.

In heissem Eisessig löst sich, wie schon erwähnt, die Base leicht, fällt aber auf Zusatz von Wasser daraus wie-

der unverändert aus. Wird die Eisessiglösung zur Trockene verdampft, so erhält man ein essigsaures Salz vom Schmelzpunkt 225° C.

Platindoppelsalz des salzsauren Salzes.

Dasselbe erhält man, wenn man die Base in heissem Alkohol auflöst, alkoholische Platinchloridlösung zufügt und damit auf dem Wasserbade einengt. Der erhaltene krystallinische Niederschlag, der ein Platindoppelsalz darstellt, ist noch mit unverändert gebliebener Base verunreinigt, wovon er durch Ausziehen und Abspülen mit heissem Alkohol getrennt wird. Auf diese Weise wird das Platindoppelsalz in reinem Zustande mit dem Schmelzpunkt 245° C. erhalten.

Wenn man zur Darstellung einen zu grossen Ueberschuss von Platinchloridlösung anwendet, so tritt beim Eindunsten ein starker Aldehydgeruch auf und beim vollständigen Abdampfen zersetzt sich die ganze Substanz zu grünschwarzen harzigen Produkten, wahrscheinlich tritt durch das überschüssige Platinchlorid eine Oxydation ein.

Platinbestimmung.

0,2576 gr. Substanz gaben 0,0622 gr. Pt, entsprechend 24,15% Pt.

Nach der Formel:

$$C_{21}H_{18}N_2\,2(CH_2COOHCl)\,PtCl_4$$

berechnet 23,85%.

Schon aus der Darstellung dieser Base, bei welcher eine quantitative Ausbeute erhalten wurde, wie auch aus den Analysen ergiebt sich, dass sich zwei Moleküle Chloressigsäure mit drei Molekülen Amarin so umsetzen, dass zwei Moleküle salzsaures Amarin und ein Moleküle Base entstehen. Die Gleichung verläuft also folgendermassen:

$$3\,C_{21}H_{18}N_2 + 2\,(CH_2ClCOOH) = 2\,C_{21}H_{18}N_2HCl + C_{21}H_{17}N_2 . 2\,(CH_2CO_2H).$$

Es ist also auf diese Weise kein Betaïn erhalten und deshalb wurde nun versucht, auf andere Weise zu einem solchen zu gelangen.

Einwirkung von Chloressigsäure auf Amarinsilber.

Das zu diesem Versuch verwandte Amarinsilber ist nach den Angaben von Claus und Kohlstock[1]) dargestellt worden.

Wenn man Amarinsilber mit überschüssiger Chloressigsäure einen Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt keine Reaction ein. Es wird daher Amarinsilber mit überschüssiger Chloressigsäure mehrere Tage auf dem Oelbade auf 120 bis 130° C. erhitzt. Es ist dann eine Umsetzung eingetreten, denn es hat sich Chlorsilber ausgeschieden und die über demselben stehende Flüssigkeit bleibt auch beim Erkalten dünnflüssig. Dieselbe wird nun mit Aether ausgezogen, um die überschüssige Chloressigsäure zu entfernen. Darauf wird mit heissem Alkohol aufgenommen, welche Operation nur einen Rückstand von Chlorsilber hinterlässt. Aus der alkoholischen Lösung, die nach einiger Zeit aldehydartig und ätherisch riecht, krystallisirt nur salzsaures Amarin mit dem Schmelzpunkt 325° C. Denn die durch Verseifen daraus erhaltene Base ist Amarin mit dem Schmelzpunkt 98° C.

Es entsteht also bei einem grossen Ueberschuss von Chloressigsäure Chlorsilber und salzsaures Amarin, während die übrig bleibenden Reste der Chloressigsäure ätherisch-riechende Körper bilden, welche nicht näher untersucht wurden. Der ätherische Auszug enthält ausser Chloressigsäure nur harzige Produkte.

Auch wenn man Amarinsilber mit Chloressigsäure, ein Molekül zu ein Molekül, behandelt und mit Toluol als Lösungsmittel am Rückflusskühler kocht, so resultirt ausser

---

[1]) Berl. Ber. 1885, p. 1850.

Chlorsilber nur Amarin und ölige Produkte, weshalb diese Methode nicht weiter verfolgt wurde.

Es ist also ein eigentliches Betaïn noch nicht erhalten worden. Auch muss es späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die Constitution der mit Chloressigsäure erhaltenen Base zu ermitteln, sowie auch die Einwirkung von Di- und Trichloressigsäure und von Chloressigsäureäther auf Amarin zu studiren.

Die vorliegende Arbeit ist auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus im Freiburger Universitätslaboratorium ausgeführt worden.

Auch an dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Ad. Claus meinen herzlichsten Dank für das Wohlwollen und die liebenswürdigste Unterstützung auszusprechen, welche ich von demselben während meiner Studienzeit an der Freiburger Universität in reichstem Maasse genossen habe.

Auch Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt und Herrn Dr. K. Elbs sage ich für ihren mir öfter zu Theil gewordenen Rath besten Dank.

Freiburg i. B., im August 1886.

Ernst Wissmann.